

تجزیه بنزو (a) پیرن با استفاده از فرآیند اکسیداسیون فتوفنتون: بهینه سازی شرایط تصفیه با استفاده از طراحی آزمایش

مهسا کیانی زاده^۱، عبدالمجید فدایی^{۲*}، محسن اربابی^۲، رمضان صادقی^۲، علی احمدی^۳، گشتاسب مردانی^۴

^۱دانشجو، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد، ایران؛ ^۲گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد، ایران؛ ^۳گروه اپیدمیولوژی، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد، ایران؛ ^۴مرکز تحقیقات گیاهان دارویی و سلولی مولکولی، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد، ایران.

تاریخ دریافت: ۹۴/۹/۲۸

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱/۲۳

چکیده:

زمینه و هدف: هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs)، از جمله آلاینده‌های بسیار سمی، سرطان‌زا و پایدار می‌باشند که از ۲ یا چند حلقه بنزنی ساخته شده‌اند؛ همچنین به علت حلالیت پائین و پایداری آن‌ها در محیط زیست، در دسته آلاینده‌های آلی پایدار (POPs) قرار می‌گیرند. پرخطرترین ترکیب این گروه بنزو (a) پیرن است که سرطان‌زایی آن توسط سازمان بهداشت جهانی تأیید شده است. در این تحقیق میزان تجزیه بنزو (a) پیرن با استفاده از فرآیند اکسیداسیون فتوفنتون و بهینه سازی شرایط تصفیه با استفاده از طراحی آزمایش مورد بررسی قرار گرفت.

روش بررسی: در این مطالعه تجربی، اثر غلظت اولیه بنزو (a) پیرن ۰/۵، ۱/۵، ۲/۵، ۳/۵، ۴/۵ میلی گرم بر لیتر، pH، بهینه ۳، زمان تابش ۴۵، ۳۵، ۲۵، ۱۵ دقیقه، مقدار سولفات آهن ۰/۰۵، ۰/۱۵، ۰/۲۵، ۰/۳۵، ۰/۴۵ میلی مولار و مقدار H_2O_2 ۰/۵، ۱/۵، ۲/۵، ۳/۵، ۴/۵ میلی مولار مورد بررسی قرار گرفت. ۳۱ نمونه با استفاده از روش آماری مرکب مرکزی تعیین شد. غلظت بنزو (a) پیرن با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) مجهز به ستون C18 اندازه گیری شد. تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم افزار Design Expert انجام شد.

یافته ها: نتایج نشان داد که راندمان حذف بنزو (a) پیرن با افزایش مقدار سولفات آهن، H_2O_2 و زمان تابش افزایش و با افزایش غلظت بنزو (a) پیرن کاهش یافت. حداکثر کارایی حذف در شرایط ۳/۵ میلی گرم بر لیتر بنزو (a) پیرن، ۰/۳۵ میلی مولار سولفات آهن، ۲/۹ میلی مولار پراکسید هیدروژن و زمان تابش ۴۵ دقیقه، ۹۳٪ به دست آمد.

نتیجه گیری: طبق نتایج به دست آمده، فرآیند فتوفنتون یک روش موثر در حذف بنزو (a) پیرن از محلول های آبی است و با بهینه سازی عوامل عملیاتی موثر، می‌توان این فرآیند پاک را در مقیاس بزرگ تر انجام داد.

واژه های کلیدی: بنزو (a) پیرن، استخراج فاز جامد، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا.

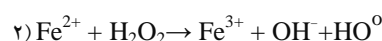
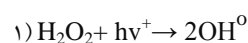
مقدمه:

زباله خانگی و کشاورزی و ورود آب توازن کشتی‌های نفت کش به آب‌ها می‌باشد. شاخص PAHs در محیط زیست بنزو (a) پیرن است که دارای ۵ حلقه بنزن جوش خورده است. این مولکول، به صورت مشتق پیرن نامگذاری می‌شود. از نظر مفهومی اگر یک حلقه بنزن دیگر به پیوند در پیرن اضافه شود، مولکول بنزو (a) پیرن به دست می‌آید (۲). ترکیب غیر قطبی، آب گریز و مقاوم به تجزیه زیستی و غیر زیستی است؛ بنابراین در

هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه ای PAHs به طور معمول در همه‌ی آب‌ها یافت می‌شوند و خطرات بسیاری از جمله سرطان‌زایی، جهش‌زایی را برای انسان و بقیه موجودات زنده به همراه دارند (۱). مهم ترین راه ورود PAHs به اکوسیستم‌های آبی، راه یافتن فاضلاب‌های خانگی و کارخانجات نشست نفت خام حاوی PAHs، آتش‌سوزی جنگل‌ها و مراتع، تولید PAHs توسط میکروارگانیسم‌ها، تخلیه سیستم‌های

دسته آلاینده‌های آلی پایدار (POPs) قرار می‌گیرد. این ماده در حیوانات آزمایشگاهی و احتمالاً در انسان هم سرطان‌زا است (۳). میزان سطح آلاینده حداکثر (MCL) برای EPA در مورد بنزو (a) پیرن در آب آشامیدنی ۰/۲ ppb می‌باشد.

یکی از راه‌های کاهش این نوع آلاینده‌ها، استفاده از روش‌های شیمیایی مانند اکسیداسیون پیشرفته است که فرآیند اکسیداسیون پیشرفته (Process Advanced Oxidation) به عنوان روش جدید و سریع برای پاکسازی و حذف آلاینده‌ها از مایعات، جامدات و گازها طراحی شده است. معمولاً در مناطقی که دارای مقادیر بالایی از آلودگی‌های PAHs می‌باشد، از این روش برای پاکسازی استفاده می‌شود (۴). از بین روش‌های اکسیداسیون پیشرفته، فرآیند فتوفتوتون $UV/Fe(II)/H_2O_2$ مورد توجه قرار گرفته است که شامل پراکسید هیدروژن فعال شده با نمک‌های آهن می‌باشد که با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل باعث حذف آلاینده‌ها می‌شود (۵). مزیت‌های روش فتوفتوتون نسبت به فرآیندهای اکسیداسیون فتوشیمیایی دیگر اقتصادی بودن، کارایی آن خصوصاً اگر ترکیبات آروماتیکی باشند، سرمایه‌گذاری کم، مصرف کم انرژی و تولید محصولات فرآیندی بی‌ضرر مانند H_2O و CO_2 می‌باشد (۶). در فرآیند فتوفتوتون $UV/Fe(II)/H_2O_2$ واکنش‌های زیر صورت می‌گیرد و تولید رادیکال هیدروکسیل می‌کند (۷،۵).



Ledakowicz و همکاران مطالعه‌ای بر روی حذف ترکیبات بنزو (a) پیرن، کریزن و فلورن با استفاده از روش H_2O_2/UV از محلول‌های آبی انجام دادند. در بازه زمانی ۲۴۰ تا ۶۰۰ ثانیه و دمای $20^{\circ}C$ ، مقدار بهینه پراکسید هیدروژن ۰/۱ مولار و pH بهینه ۲/۵ تعیین گردید (۸).

Homen و همکاران مطالعه‌ای به منظور ارزیابی امکان سنجی حذف بنزو (a) پیرن از محلول‌های آبی، با استفاده از روش فتوتون انجام دادند. عوامل مختلف

از جمله غلظت H_2O_2 ، $Fe(II)$ و دما مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت H_2O_2 از ۲۰ به ۵۰ میلی گرم در لیتر، افزایش مقدار $Fe(II)$ از ۲/۷۵ به ۵/۵۰ میلی گرم در لیتر و با افزایش دما از ۳۰ به ۷۰ درجه سانتی گراد درصد حذف به ۱۰۰٪ رسید (۹).

تحقیقات نشان می‌دهد که فرآیند اکسیداسیون پیشرفته در تصفیه بنزو (a) پیرن مؤثر بوده؛ اما تاکنون مطالعات اندکی در مورد حذف با استفاده از فرآیند فتوفتوتون انجام شده است. با توجه به این که وجود هیدروکربن‌های آلی موجب آلودگی آب‌های سطحی و زیر زمینی می‌شود. تهدیدی برای سلامتی انسان و سایر حیوانات می‌گردد، استفاده از روش‌های کاربردی برای تجزیه آن‌ها اهمیت بسیار زیادی دارد؛ بنابراین هدف از این مطالعه، بررسی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فتوفتوتون در تجزیه بنزو (a) پیرن و بهینه‌سازی شرایط تصفیه با استفاده از طراحی آزمایش می‌باشد. بدین منظور تأثیر فاکتورهای مختلف نظیر غلظت اولیه آلاینده، زمان تابش، مقدار پراکسید هیدروژن، مقدار سولفات آهن و pH بهینه ۳ بر روند انجام فرآیند فتوفتوتون مورد مطالعه قرار گرفت.

روش بررسی:

این مطالعه یک مطالعه ی تجربی بود که از نمونه سنتتیک ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر بنزو (a) پیرن استفاده گردید. در این تحقیق بنزو (a) پیرن ساخت شرکت زیگما الدریج، آهن ($FeSO_4 \cdot 7H_2O_2$)، هیدروژن پراکسید H_2O_2 ، اسید سولفوریک، هیدروکسید سدیم (برای تنظیم pH)، استونیتریل و متانول ساخت شرکت مرک آلمان استفاده گردید.

در هر مرحله محلول‌های سنتتیک بنزو (a) پیرن با غلظت‌های مورد نظر ۰/۵، ۱/۵، ۲/۵، ۳/۵، ۴/۵ میلی گرم بر لیتر ساخته شد (۱۰). در این مطالعه با توجه به تحقیقات گذشته، pH اسیدی ۳ در نظر گرفته شد. با افزودن محلول اسیدسولفوریک pH تنظیم گردید (۱۱-۱۳). در فرآیند

فوتون انتخاب pH اسیدی اهمیت دارد؛ زیرا با افزایش pH خاصیت اکسیدکنندگی H_2O_2 کاهش پیدا می کند و آهن (II) به صورت هیدروکسید رسوب می کند و باعث کاهش انتقال تابش می شود؛ همچنین کاتالیزور کافی در محیط عمل باقی نخواهد ماند. به همین دلایل در این مطالعه pH به عنوان متغیر در نظر گرفته نشد (۱۴، ۱۵).

سپس غلظت معین سولفات آهن ۷ آبه ۰/۰۵، ۰/۱۵، ۰/۲۵، ۰/۳۵، ۰/۴۵ میلی مولار با محلول بنزو (a) پیرن مخلوط گردید (۱۶)؛ سپس حجم پراکسید هیدروژن مورد نیاز ۰/۵، ۱/۵، ۲/۵، ۳/۵، ۴/۵ میلی مولار به آن اضافه گردید (۱۷). نمونه در راکتور ناپیوسته قرار داده شد و آزمایش در زمان های ۵، ۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵ دقیقه در شرایط دمای محیط انجام گردید. از لامپ UVC، فشار متوسط و ۱۲۵W ساخت شرکت آردا که در لوله شیشه ای کوارتز قرار داده شد، به عنوان منبع تابش استفاده گردید (۱۸-۱۶).

برای حذف عوامل مزاحم و استخراج نمونه از روش فاز جامد SPE که سطح آن توسط باندهای شیمیایی

اکتادیدسیلسیلان (C18) پر شده اند، استفاده گردید. برای آماده سازی SPE ابتدا ۵ میلی لیتر متانول از هر ستون عبور داده شد؛ سپس ۵ میلی لیتر آب دیونیزه را نیز از ستون عبور داده و متعاقب آن نمونه را از ستون گذرانده و در نهایت ۱ میلی لیتر استونیتریل از ستون عبور داده شد و نمونه حاصل در لوله جمع آوری گردید (۱۹، ۲۰).

نمونه نهایی به دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) با آشکارساز UV و ستون C18 در طول موج ۲۵۴ نانومتر تزریق شد و با توجه به معادلات به دست آمده از نمودار کالیبراسیون، مقدار باقیمانده بنزو (a) پیرن محاسبه گردید (۱۹).

برای تعیین تعداد نمونه از مدل طرح مرکب مرکزی (Central Composite Design= CCD) استفاده شد. در این مدل ۴ متغیر غلظت اولیه آلاینده، مقدار H_2O_2 ، سولفات آهن ۷ آبه و زمان تماس در نظر گرفته شد. تعداد نمونه برای آزمایشات ۳۱ نمونه برآورد شد. در جدول شماره ۱ متغیرها و سطوح طراحی آزمایش برای هر عامل آمده است (۲۱، ۲۲).

جدول شماره ۱: متغیرها و سطوح طراحی آزمایش برای هر عامل در PH بهینه ۳

متغیرهای مستقل	سطوح				
	-۲	-۱	۰	+۱	+۲
X1 غلظت آلاینده (میلی گرم در لیتر)	۰/۵	۱/۵	۲/۵	۳/۵	۴/۵
X2 زمان (دقیقه)	۵	۱۵	۲۵	۳۵	۴۵
X3 سولفات آهن (میلی مول)	۰/۰۵	۰/۱۵	۰/۲۵	۰/۳۵	۰/۴۵
X4 پراکسید هیدروژن (میلی مول)	۰/۵	۱/۵	۲/۵	۳/۵	۴/۵

جهت جلوگیری از خطای سیستمیک، آزمایشات به صورت تصادفی انجام شد. ضرایب با استفاده از آزمون آنالیز واریانس (ANOVA) آنالیز شد. قابلیت مدل نهایی با استفاده از نرم افزار Design Expert مورد بررسی قرار گرفت. دلیل استفاده از این مدل آماری هزینه بالای خرید بنزو (a) پیرن، وسایل مورد نیاز استخراج و کاهش حجم نمونه می باشد (۲۳، ۲۴).

برای پیش بینی شرایط بهینه از معادله (۱) استفاده شد:

$$(1) Y = \beta_0 + \sum \beta_j X_j + \sum \beta_{jj} X_j^2 + \sum \beta_{jk} X_j X_k$$

که در آن Y: راندمان پاسخ پیش بینی شده، β_0 : نقطه تقاطع، β_j : ضریب خطی، β_{jj} : مجذور ضریب، β_{jk} : ضریب برهمکنش، X_i ، X_j^2 ، X_j ، X_k : سطح متغیرهای مستقل می باشد.

یافته ها:

در فرآیند فتوفنتون اثر غلظت اولیه آلاینده، مقدار H_2O_2 ، سولفات آهن ۷ و زمان تابش مورد بررسی قرار گرفت که یک معادله چند فرمولی درجه دوم (۲) برای پیش بینی راندمان به عنوان یک عملکردی از متغیرهای گوناگون به کار گرفته شد. نتایج مربوط به پیش بینی راندمان در جدول شماره ۲ آورده شده است.

$$(2): Y = -44/48958 + 1/92262 PAH + 17/13095 H_2O_2 + 115/47619 Fe + 2/21310 Time - 0/31250 PAH \times H_2O_2 + 0/62500 PAH \times Fe - 0/00625 PAH \times Time + 4/37500 H_2O_2 \times Fe + 0/00625 H_2O_2 \times Time + 0/18750 Fe \times Time - 0/65327 PAH^2 - 1/27827 H_2O_2^2 - 152/82738 - Fe^2 - 0/012783 Time^2$$

جدول شماره ۲: راندمان سطوح متفاوت انتخاب شده از متغیرها

شماره آزمایش	غلظت اولیه (میلی گرم بر لیتر)	پراکسید هیدروژن (میلی مولار)	سولفات آهن (میلی مولار)	زمان تابش (دقیقه)	راندمان حذف مشاهده شده (درصد)	راندمان حذف پیش بینی شده (درصد)
۱	۱/۵	۳/۵	۰/۱۵	۱۵	۴۸	۴۶
۲	۱/۵	۱/۵	۰/۱۵	۱۵	۲۶	۲۵
۳	۲/۵	۴/۵	۰/۲۵	۲۵	۷۶	۷۷
۴	۲/۵	۲/۵	۰/۲۵	۲۵	۵۹	۵۹
۵	۲/۵	۲/۵	۰/۲۵	۲۵	۶۱	۶۱
۶	۲/۵	۲/۵	۰/۲۵	۲۵	۶۰	۶۰
۷	۳/۵	۳/۵	۰/۳۵	۳۵	۸۷	۸۶
۸	۲/۵	۲/۵	۰/۴۵	۲۵	۶۴	۶۵
۹	۰/۵	۲/۵	۰/۲۵	۲۵	۶۰	۶۱
۱۰	۱/۵	۳/۵	۰/۳۵	۱۵	۶۰	۵۸
۱۱	۱/۵	۱/۵	۰/۳۵	۱۵	۳۵	۳۴
۱۲	۴/۵	۲/۵	۰/۲۵	۲۵	۵۲	۵۳
۱۳	۲/۵	۰/۵	۰/۲۵	۲۵	۳۱	۳۲
۱۴	۲/۵	۲/۵	۰/۲۵	۴۵	۸۷	۸۷
۱۵	۲/۵	۲/۵	۰/۲۵	۲۵	۵۹/۵	۶۰
۱۶	۱/۵	۳/۵	۰/۱۵	۳۵	۷۹	۷۹
۱۷	۱/۵	۳/۵	۰/۳۵	۳۵	۹۲	۹۱
۱۸	۲/۵	۲/۵	۰/۲۵	۲۵	۶۱	۶۱
۱۹	۳/۵	۳/۵	۰/۱۵	۱۵	۴۳	۴۱
۲۰	۲/۵	۲/۵	۰/۰۵	۲۵	۴۱	۴۲
۲۱	۲/۵	۲/۵	۰/۲۵	۲۵	۶۰	۶۰
۲۲	۲/۵	۲/۵	۰/۲۵	۵	۲۰	۲۲
۲۳	۱/۵	۱/۵	۰/۱۵	۳۵	۵۸	۵۶
۲۴	۳/۵	۳/۵	۰/۳۵	۱۵	۵۴	۵۳
۲۵	۳/۵	۳/۵	۰/۱۵	۳۵	۷۵	۷۴
۲۶	۳/۵	۱/۵	۰/۱۵	۳۵	۵۳	۵۲
۲۷	۱/۵	۱/۵	۰/۳۵	۳۵	۶۸	۶۷
۲۸	۳/۵	۱/۵	۰/۳۵	۳۵	۶۴	۶۳
۲۹	۳/۵	۱/۵	۰/۳۵	۱۵	۳۳	۳۱
۳۰	۳/۵	۱/۵	۰/۱۵	۱۵	۲۲	۲۱
۳۱	۲/۵	۲/۵	۰/۲۵	۲۵	۶۰	۶۰

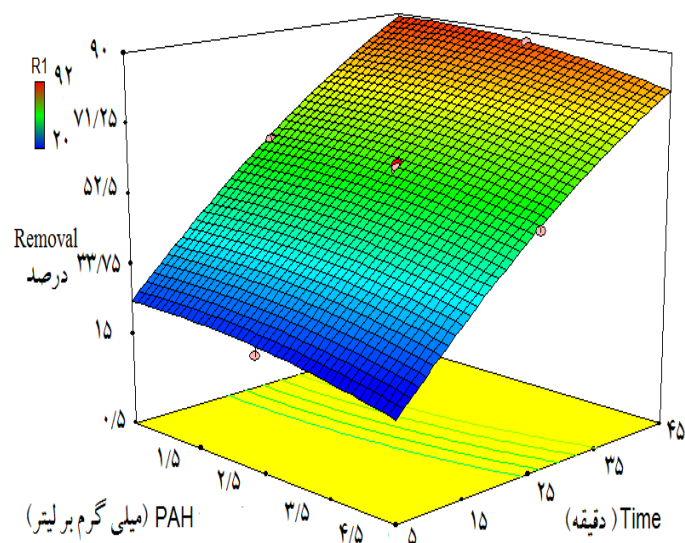
نتایج آنالیز واریانس در جدول شماره ۳ آورده شده است. مطابق نتایج، R^2 تنظیم شده برای حذف بنزو (a) پیرن حدود ۰/۹۹ بوده و این بدان معناست که مدل توسعه یافته قادر به پیش بینی کامل راندمان می باشد؛ همچنین میزان معنی دار بودن هر ضریب با استفاده از P و F در جدول نشان داده شده است.

جدول شماره ۳: نتایج آنالیز واریانس داده های مورد آزمایش برای حذف بنزو (a) پیرن

متغیرها	مجموعه مربعات ترتیبی	درجه آزادی	مربع حسابی	مقدار P	مقدار F
مدل	۱۰۳۲۸/۲۵	۱۴	۷۳۷/۷۳	۰/۰۰۰۱	۳۲۸/۲۱
PAH (mg/L)	۱۰۸/۳۸	۱	۱۰۸/۳۸	۰/۰۰۰۱	۴۸/۲۱
H ₂ O ₂ (mM)	۳۰۱۵/۰۴	۱	۳۰۱۵/۰۴	۰/۰۰۰۱	۱۳۴۱/۳۵
Fe (mM)	۷۵۹/۳۸	۱	۷۵۹/۳۸	۰/۰۰۰۱	۳۳۷/۸۴
Time (min)	۶۳۰۵/۰۴	۱	۶۳۰۵/۰۴	۰/۰۰۰۱	۲۸۰۵/۰۲
PAH (mg/L) × H ₂ O ₂ (mM)	۱/۵۶	۱	۱/۵۶	۰/۴۱۶۷	۰/۷۰
PAH (mg/L) × Fe (mM)	۰/۰۶۳	۱	۰/۰۶۳	۰/۸۶۹۷	۰/۰۲۸
PAH (mg/L) × Time (min)	۰/۰۶۳	۱	۰/۰۶۳	۰/۸۶۹۷	۰/۰۲۸
H ₂ O ₂ (mM) × Fe (mM)	۳/۰۶	۱	۳/۰۶	۰/۲۶۰۲	۱/۳۶
H ₂ O ₂ (mM) × Time (min)	۰/۰۶۳	۱	۰/۰۶۳	۰/۸۶۹۷	۰/۰۲۸
Fe (mM) × Time (min)	۰/۵۶	۱	۰/۵۶	۰/۶۲۳۷	۰/۲۵
PAH ² (mg/L) ²	۱۲/۲۰	۱	۱۲/۲۰	۰/۰۳۳۲	۵/۴۳
H ₂ O ₂ ² (mM) ²	۴۶/۷۲	۱	۴۶/۷۲	۰/۰۰۰۳	۲۰/۷۹
Fe ² (mM) ²	۶۶/۷۹	۱	۶۶/۷۹	۰/۰۰۰۱	۲۹/۷۱
Time ² (min) ²	۴۶/۷۲	۱	۴۶/۷۲	۰/۰۰۰۳	۲۰/۷۹

R-Sq=۰/۹۹ R-Sq (adj)=۰/۹۸

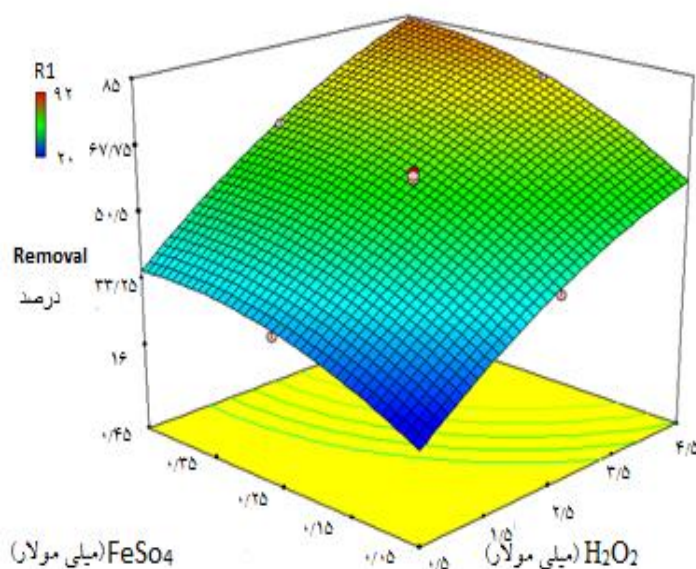
در نمودار شماره ۱ نتایج مربوط به تأثیر غلظت اولیه بنزو (a) پیرن و زمان تابش در میزان حذف بنزو (a) پیرن با استفاده از روش فتوفتون نشان داده شده است. همان طور که در نمودار مشاهده می شود، بیشترین راندمان حذف در غلظت ۰/۵ میلی گرم در لیتر و زمان تابش ۴۵ دقیقه مشاهده می گردد.



نمودار شماره ۱: پاسخ سطحی درصد راندمان حذف بنزو (a) پیرن در برابر غلظت بنزو (a) پیرن و زمان تابش مقدار پراکسید هیدروژن ۲/۵ میلی مول، مقدار سولفات آهن ۰/۲۵ میلی مول و PH بهینه ۳.

و پراکسید هیدروژن باعث افزایش راندمان حذف می شود. بیشترین راندمان حذف در مقدار ۴/۵ میلی مول پراکسید هیدروژن و ۰/۴۵ میلی مول سولفات آهن مشاهده می گردد.

در نمودار شماره ۲ نتایج مربوط به تأثیر مقدار سولفات آهن و مقدار پراکسید هیدروژن در میزان حذف بنزو (a) پیرن نشان داده شده است. همان طور که در نمودار مشاهده می شود افزایش سولفات آهن



نمودار شماره ۲: پاسخ سطحی درصد راندمان حذف بنزو (a) پیرن در برابر مقدار پراکسید هیدروژن و مقدار سولفات آهن غلظت بنزو (a) پیرن ۲/۵ میلی گرم در لیتر، زمان تابش ۲۵ دقیقه و PH بهینه ۳.

بحث:

در این مطالعه پارامترهای مورد مطالعه برای فرآیند فتوفتوتون، غلظت بنزو (a) پیرن، مقدار پراکسید هیدروژن، سولفات آهن و زمان تابش در نظر گرفته شد. در این روش آماری کلیه متغیرها به صورت همزمان و ترکیبی مورد بررسی قرار می گیرند؛ بنابراین باید در بین آزمایشات طراحی شده توسط نرم افزار، آزمایشاتی که کلیه متغیرهای آن به جز غلظت یکسان می باشد را مقایسه کرد تا بتوان اثر غلظت را بررسی کرد. با توجه به جدول شماره ۲ در آزمایشات شماره ۱۰ و ۲۴ غلظت آلایند ۱/۵ و ۳/۵ میلی گرم در لیتر، مقدار پراکسید هیدروژن ۳/۵ میلی مول، سولفات آهن ۰/۳۵ میلی مول و زمان تابش ۱۵ دقیقه، راندمان حذف به ترتیب ۶۰٪ و ۵۴٪ به دست آمد یا در آزمایش ۱۵ و ۱۲ غلظت آلایند ۲/۵ و ۴/۵ میلی گرم در لیتر، مقدار پراکسید هیدروژن ۲/۵ میلی مول، سولفات آهن ۰/۲۵ میلی مول و زمان تابش ۲۵ دقیقه، راندمان حذف به ترتیب ۵۹/۵٪ و ۵۲٪ به دست آمد؛ بنابراین نتایج نشان می دهند که با افزایش غلظت بنزو (a) پیرن کارایی فرآیند کاهش می یابد. علت اصلی این است که تشکیل رادیکال هیدروکسیل برای غلظت آلایند اضافه شده، ثابت است؛ بنابراین رادیکال هیدروکسیل در دسترس برای تجزیه غلظت های بالای آلایند ناکافی است (۲۵). همان طور که در نمودار شماره ۱ مشاهده گردید، با افزایش غلظت آلایند، راندمان حذف کاهش یافت.

با توجه به جدول شماره ۲ در آزمایشات ۲۲، ۶ و ۱۴ زمان تابش ۵، ۲۵ و ۴۵ دقیقه و کلیه متغیرها ثابت می باشند. راندمان حذف به ترتیب ۲۲، ۶۰ و ۸۷ به دست آمد و در آزمایشات شماره ۲ و ۲۳ کلیه متغیرها به جز زمان تابش ثابت می باشند. در زمان های ۱۵ و ۳۵ دقیقه راندمان حذف به ترتیب ۲۶٪ و ۵۸٪ به دست آمد؛ بنابراین نتایج نشان می دهند که با افزایش زمان تابش راندمان حذف افزایش می یابد. در تحقیق انجام شده توسط دانشور و همکاران به منظور بررسی کارایی فرآیند

فتوفتوتون در حذف مواد رنگی از فاضلاب های صنعتی مشخص شد که افزایش زمان بهره برداری، منجر به افزایش راندمان حذف آلایند مورد نظر گردید که با نتیجه یافت شده در این تحقیق هماهنگ می باشد (۲۱). همان طور که در نمودار شماره ۲ مشاهده گردید با افزایش زمان تابش، راندمان حذف افزایش یافت.

به منظور بررسی تأثیر مقدار پراکسید هیدروژن بر راندمان حذف با توجه به جدول شماره ۲ در آزمایشات شماره ۱۳، ۴ و ۳ که به ترتیب مقدار پراکسید هیدروژن ۰/۵، ۲/۵ و ۴/۵ میلی مول بوده و بقیه متغیرها ثابت می باشد، راندمان حذف در این آزمایشات ۳۱٪، ۵۹٪ و ۷۶٪ به دست آمد یا در آزمایشات شماره ۱۱ و ۱۰ که به ترتیب مقدار پراکسید هیدروژن ۱/۵ و ۳/۵ میلی مول بوده و بقیه متغیرها ثابت می باشند، راندمان حذف در این آزمایشات ۳۵٪ و ۶۰٪ به دست آمد. در کلیه آزمایشات راندمان حذف با افزایش پراکسید هیدروژن افزایش یافت. علت اصلی این است که با افزایش مقدار پراکسید هیدروژن، مقدار رادیکال های هیدروکسیل تولیدی افزایش می یابد. نتایج به دست آمده با نتایج حاصل از تجزیه میکروسیستی (Microcystim-LR) سمی با استفاده از فرآیندهای فتوتون و فتوفتوتون در مکزیک مطابقت دارد (۲۶). همان طور که در نمودار شماره ۲ مشاهده گردید، با افزایش مقدار پراکسید هیدروژن، راندمان حذف افزایش یافت.

با توجه به جدول شماره ۲ در آزمایشات ۱۶ و ۱۷ مقدار سولفات آهن ۰/۱۵ و ۰/۳۵ میلی مول بوده و بقیه متغیرها ثابت می باشند، راندمان حذف به ترتیب ۷۹٪ و ۹۲٪ به دست آمد و همچنین در آزمایشات شماره ۲۰، ۶ و ۱۴ مقدار سولفات آهن ۰/۰۵، ۰/۲۵ و ۰/۴۵ میلی مول بوده و بقیه متغیرها ثابت می باشند، راندمان حذف به ترتیب ۴۱٪، ۶۰٪ و ۶۴٪ به دست آمد. همان طور که مشاهده می شود، با افزایش مقدار سولفات آهن راندمان حذف افزایش می یابد؛ اما با افزایش مقدار آن به

۰/۴۵ میلی مول تأثیر چندانی در حذف مشاهده نمی‌شود. چون افزایش سولفات آهن رنگ محلول را قهوه ای کرده و کدورت ایجاد شده باعث جذب اشعه UV می‌گردد و باعث کاهش روند افزایشی راندمان حذف می‌شود و با افزایش مقدار ۰/۳۵ میلی مول به ۰/۴۵ میلی مول سولفات آهن تنها ۰/۲٪ افزایش راندمان حذف مشاهده می‌گردد (۲۷،۶). نتایج به دست آمده با نتایج حاصل از تصفیه فاضلاب شیشه سازی شده صنعتی با استفاده از فرآیند فتوفتوتون توسط Dopar و همکاران در آمریکا همخوانی دارد (۲۸). همان طور که در نمودار شماره ۲ مشاهده گردید، با افزایش مقدار پراکسید هیدروژن، راندمان حذف افزایش یافت.

نتیجه گیری:

نتایج آزمایش نشان می‌دهد که فرآیند فتوفتوتون قادر به حذف بنزو (a) پیرن از محلول‌های آبی می‌باشد که

این عمل در اثر تولید عوامل اکسید کننده صورت می‌گیرد و با کاهش غلظت آلاینده و افزایش مقدار پراکسید هیدروژن، مقدار سولفات آهن و زمان تابش راندمان حذف افزایش می‌یابد. حداکثر کارآیی حذف در شرایط ۳/۵ میلی گرم بر لیتر بنزو (a) پیرن، ۰/۳۵ میلی مولار سولفات آهن، ۲/۹ میلی مولار پراکسید هیدروژن، pH بهینه ۳ و زمان تابش ۴۵ دقیقه، ۹۳٪ می‌باشد.

تشکر و قدردانی:

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه دانشجوی با شماره ۲۲۹۳-۷۳-۰۱-۱۳۹۳ می‌باشد که با حمایت معاونت محترم تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد اجرا شده است. نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند، از مسئولین محترم به‌دلیل همکاری و حمایت‌های مالی و معنوی در انجام این تحقیق سپاسگزاری نمایند.

منابع:

1. Anyakora C, Ogbeche A, Palmer P, Coker H. Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in marine samples of Siokolo Fishing Settlement. J Chromatogr A. 2005; 1073(1-2): 323-30.
2. Wu A, Xu D, Lu D, Penning TM, Blair IA, Harvey RG. Synthesis of 13 C 4-labelled oxidized metabolites of the carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbon benzo[a]pyrene. Tetrahedron. 2012; 68(35).
3. Glaze W, Kang J, Ziegler S, editors. Treatment of hazardous waste chemicals using AOPs. Proc 10th Ozone World Congress, March 1991, Monaco; 1991.
4. Duesterberg CK, Waite TD. Kinetic modeling of the oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent: implications of the role of quinones in the redox cycling of iron. Environ Sci Technol. 2007; 41(11): 4103-10.
5. Kusic H, Koprivanac N, Bozic AL, Selanec I. Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: a kinetic study. J Hazard Mater. 2006; 136(3): 632-44.
6. Ghaly MY, Hartel G, Mayer R, Haseneder R. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. Waste Manag. 2001; 21(1): 41-7.
7. Chen F, Xie Y, He J, Zhao J. Photo-Fenton degradation of dye in methanolic solution under both UV and visible irradiation. J Photochem Photobiol. 2001; 138(2): 139-46.
8. Ledakowicz S, Miller JS, Olejnik D. Oxidation of PAHs in water solutions by ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide. Int J Photoenergy. 1999; 1(1): 55-60.
9. Homem V, Dias Z, Santos L, Alves A. Preliminary feasibility study of benzo(a)pyrene oxidative degradation by Fenton treatment. J Environ Public Health. 2009; 2009: 149034.
10. G R E E Ana MKCS, Emerole GO. Contamination of surface waters by polycyclic aromatic hydrocarbons in two Nigerian coastal communities. J Environ Health Res. 11(2).

11. Lucas MS, Peres JA. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes Pigm.* 2006; 71(3): 236-44.
12. Ebrahiem EE, Al-Maghrabi MN, Mobarki AR. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology. *Arabian J Chem.* 2013.
13. Loures CC, Izário Filho HJ, Samanamud GRL, Souza AL, Salazar RF, Peixoto AL, et al. Performance evaluation of photofenton and fenton processes for dairy effluent treatment. *Int Rev Chem Eng.* 2013; 5(4): 280-8.
14. Feng F, Xu Z, Li X, You W, Zhen Y. Advanced treatment of dyeing wastewater towards reuse by the combined Fenton oxidation and membrane bioreactor process. *J Environ Sci.* 2010; 22(11): 1657-65.
15. Ghosh P, Samanta AN, Ray S. Reduction of COD and removal of Zn 2+ from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation. *Desalination.* 2011; 266(1): 213-7.
16. Mehrasbi MR, Safa S, Mahvi AH, Assadi A, Mohammadi H. Application of photo-Fenton process for COD removal from wastewater produced from surfactant-washed oil-contaminated (TPH) soils. *Iran J Environ Healt.* 2012; 5(3): 295-306.
17. Jamshidi N, Torabian A, Azimi A, Nabi Bidhendi G, Jafarzadeh MT. Investigation of phenol removal in aqueous solutions using advanced photochemical oxidation (APO). *J Water and Wastewater.* 2009; 72: 24-9.
18. Matos TAdF, Dias ALN, Reis ADP, Silva MRAd, Kondo MM. Degradation of Abamectin Using the Photo-Fenton Process. *Int J Chem Eng.* 2012.
19. Titato GM, Lancas FM. Optimization and validation of HPLC-UV-DAD and HPLC-APCI-MS methodologies for the determination of selected PAHs in water samples. *J Chromatogr Sci.* 2006; 44(1): 35-40.
20. Manoli E, Samara C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: Sources, occurrence and analysis. *Trends Analyt Chem.* 1999; 18(6): 417-28.
21. Khataee AR, Kasirib MB, Alidokht L. Application of response surface methodology in the optimization of photocatalytic removal of environmental pollutants using nanocatalysts. *Environ Technol.* 2011; 33(15-16): 1669-84.
22. Myers RH, Montgomery DC, Anderson-Cook CM. Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments: John Wiley and Sons; 2016.
23. Veisi F, Veisi A. Modeling Bisphenol A Removal from Aqueous Solution by Activated Carbon and Eggshell. *J Mazandaran Univ Med Sci.* 2013; 22(2):129-38.
24. Ghafoori S, Mehrvar M, Chan P. Optimisation of photo-Fenton-like degradation of aqueous polyacrylic acid using Box-Behnken experimental design. *Can J Chem Eng.* 2014; 92(1): 97-108.
25. Daneshvar N, Behnajady M, Asghar YZ. Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ process: Influence of operational parameters and reaction mechanism. *J Hazard Mater.* 2007; 139(2): 275-9.
26. Bandala ER, Martinez D, Martinez E, Dionysiou DD. Degradation of microcystin-LR toxin by Fenton and Photo-Fenton processes. *Toxicon.* 2004; 43(7): 829-32.
27. Torrades F, García-Montaña J. Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions. *Dyes Pigm.* 2014; 100: 184-9.
28. Dopar M, Kusic H, Koprivanac N. Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process. Part I: The optimization of process parameters using design of experiments (DOE). *Chem Eng J.* 2011; 173(2): 267-79.

Degradation of benzo (a) pyrene by photo-fenton oxidation process: Optimization of treatment conditions using experimental design

Kianizadeh M¹, Fadaei A^{2*}, Arbabi M², Sadeghi R², Ahmadi A³, Mardani G⁴

¹Student, Environmental Health Engineering, Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord, I.R. Iran; ² Environmental Health Engineering Dept., Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord, I.R. Iran; ³Epidemiology Dept., Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord, I.R. Iran; ⁴Cellular and Molecular Research Center, Medical Plant Research Center, Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord, I.R. Iran.

Received: 19/Dec/2015 Accepted: 10/July/2016

Background and aims: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are among the most toxic and carcinogenic, made up of two or more benzene ring. Also, due to low solubility and viable pollutants in the environment, they are in class Organic Pollutants Persistent (POPs). The most hazardous compound of this group is benzo (a) pyrene, the carcinogenicity of which has been approval by the World Health Organization. In this study, degradation of benzo (a) pyrene was examined using Photo-Fenton Oxidation Process and optimization of treatment conditions using experimental design.

Methods: In this experimental study, the effect of initial concentration benzo (a) pyrene 0.5, 1.5, 2.5, 3.5, 4.5 mg/L, optimal pH 3, exposure time 5, 15, 25, 35, 45 min, the amount of iron sulfate, 0.05, 0.15, 0.25, 0.35, 0.45 mM, and H₂O₂ levels 0.5, 1.5, 2.5, 3.5, 4.5 mM in Photo-Fenton process. 31 samples were determined using the central composite testing method. The concentration of benzo (a) pyrene was measured by high performance liquid chromatography (HPLC) device equipped with column C18. Data were analyzed using the software Design Expert.

Results: Results showed that the removal efficiency of benzo (a) pyrene increased with increases in iron sulfate, H₂O₂ ,and Exposure Time but it reduced with elevating benzo (a) pyrene concentration. A maximum removal efficiency of 93 percent was obtained in the following conditions: 3.5 mg/L of benzo (a) pyrene, 0.35 mM of iron sulfate, 2.9 mM of hydrogen peroxide, and an exposure time of 45 min.

Conclusion: According to the results, Photo Fenton process is an effective method to remove benzo (a) pyrene from the aqueous solution; with optimizing the effective operational parameters, these clean processes can be implemented in large-scale.

Keywords: Benzo (a) pyrene, Solid phase extraction, Chromatography high pressure liquid.

Cite this article as: Kianizadeh M, Fadaei A, Arbabi M, Sadeghi R, Ahmadi A. Degradation of benzo (a) pyrene by photo-fenton oxidation process: Optimization of treatment conditions using experimental design. J Shahrekord Univ Med Sci. 2016; 18(3): 118-127.

***Corresponding author:**

Environmental Health Engineering Dept., Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord, I.R. Iran. Tel: 0098938133302990, E-mail: ali2fadae@yahoo.com